

PROCESS FOR OBTAINING HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYAMIDES FROM LACTAMS

Patent number: DE2241133
Publication date: 1973-03-01
Inventor: BIENSAN MICHEL (FR); POTIN PHILIPPE (FR)
Applicant: AQUITAINE TOTAL ORGANICO
Classification:
- **international:** C08G20/18
- **european:** C08G69/18; C08G69/48
Application number: DE19722241133 19720822
Priority number(s): FR19710030753 19710825

Also published as:

US3878173 (A1)
SU485601 (A1)
NL7211457 (A)
LU65930 (A)
JP48031296 (A)

[more >>](#)[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE2241133

Abstract of correspondent: **US3878173**

This invention concerns a process for obtaining polyamides by the anionic polymerization of lactams in an anhydrous medium, in the presence of alkaline catalysts, usually sodium catalysts, and possibly activators.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑧

Deutsche Kl.: 39 b5, 20/18

⑩

Offenlegungsschrift 2 241 133

⑪

Aktenzeichen: P 22 41 133.2

⑫

Anmeldetag: 22. August 1972

⑬

Offenlegungstag: 1. März 1973

Ausstellungsriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum: 25. August 1971

⑯

Land: Frankreich

⑰

Aktenzeichen: 7130753

⑲

Bezeichnung: Verfahren zum Herstellen von Polyamiden hohen Molekulargewichts

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Societe Aquitaine-Total-Organico Tour Aquitaine, Courbevoie
(Frankreich)

Vertreter gem. § 16 PatG: Thielking, B., Dipl.-Ing., Patentanwalt, 4800 Bielefeld

㉓

Als Erfinder benannt: Biensan, Michel; Potin, Philippe; Billiere (Frankreich)

DIPL.-ING. BODO THIELKING
PATENTANWALT
4800 BIELEFELD
ELSA-BRÄNDSTRÖM-STRASSE 1-3
TELEFON (0521) 60621

BIELEFELD, DEN 21. August 1972
ANWALTSAKTENZEICHEN: 10310

2241133

Société Aquitaine-Total-Organico
Tour Aquitaine
92 - Courbevoie (Frankreich)

Verfahren zum Herstellen von Polyamiden hohen
Molekulargewichts.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Polyamiden hohen Molekulargewichts aus Laktamen mit Mindestens vier Kohlenstoffatomen im Ring und insbesondere aus Caprolaktam und/oder Dodekalaktam.

Aus den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyamiden lassen sich Fasern, Folien, Platten, Form- und Profilstücke und dgl. herstellen.

Es ist bekannt, aus ϵ -Caprolaktam Substanzen hohen Molekulargewichts durch Erhitzen des Laktams im wasserfreien Medium in Gegenwart von Alkaliionen freisetzenden Substanzen wie z.B. Natrium, Natriumhydrid (Natriumwasserstoff), Natrium- und Kaliumalkoholat und insbesondere in Gegenwart des Natriumsalzes des jeweiligen Laktams darzustellen. Die Polymerisation kann bei Temperaturen zwischen 220 und 250 °C oder nach Zugabe eines Aktivators auch bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt werden.

Das auf diese Weise erhaltene Polyamid-6 ist wenig zufriedstellend, da es keine gleichbleibende Viskosität besitzt. Bei der Weiterverarbeitung dieser Polyamide unter allgemein verhältnismäßig hohen Temperaturen, zur Herstellung von Fasern, Folien, Platten, Form- und Profilstücken und dgl., läßt sich feststellen, daß das Molekulargewicht rasch abnimmt, und es innerhalb einer vertretbaren Zeitspanne praktisch unmöglich ist, eine konstant bleibende Schmelzviskosität aufrecht zu

erhalten. Dieser Nachteil ist darauf zurückzuführen, daß die Polymerisationsreaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist, bei der sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zum Laktam hin verschiebt. Bei 230 °C liegen etwa 10 % monomeres Laktam im geschmolzenen Polymerisat vor.

Diese Gleichgewichtsreaktion macht das Eliminieren des in dem anionischen Nylon-6 enthaltenen Caprolaktams durch Entgasen unmöglich, da sich in diesem Falle das Gleichgewicht entsprechend dem ausgetriebenen Monomeren durch Entpolymerisation sofort wieder einstellt.

Zur Vermeidung dieser Polymerisatzersetzung ist es daher bei bekannten Verfahren erforderlich, das erhaltene Polymerisat mit schwach sauren wässrigen Lösungen zu waschen, um das Natriumion auszuscheiden. An diesen Verfahrensschritt schließen sich jedoch eine Waschung mit Wasser und die Trocknung an, wodurch die Gestehungskosten des Polyamids beträchtlich erhöht werden.

Es ist auch bereits bekannt, aus Dodekalaktam Polyamide hohen Molekulargewichts herzustellen, wenn das Laktam im wasserfreien Medium in Gegenwart von ein Alkaliion freigebenden Verbindungen wie z.B. Natriumhydrid, Natriumalkoholat und das Natriumsalz des jeweils verwendeten Laktams erhitzt wird. Die Polymerisation kann bei Temperaturen zwischen 230 und 170 °C oder nach Zugabe eines Aktivators bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt werden. Bei dem nach diesem Verfahren erhaltenen Polyamid-12 tritt die Erscheinung der Entpolymerisation nicht auf, es ergibt sich jedoch eine erratische Entwicklung des Viskositätswerts beim Schmelzen des Polymerisats und in Lösung, was sich durch gleichzeitige Kettenabbrüche und erratische Vernetzungen erklärt.

Durch die Erfindung soll daher unter Vermeidung der vorgenannten Nachteile ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyamiden hohen Molekulargewichts geschaffen werden, das sich zur anionischen Polymerisation sämtlicher Laktame im wasserfreien Medium in Gegenwart alkalischer Katalysatoren eignet und Polyamide ergibt, die im Schmelzzustand eine absolut gleichbleibende Viskosität aufweisen, und insbesondere die Herstellung von Polymerisaten und Mischpolymerisaten aus beispielsweise Caprolaktam, Capryllaktam und/oder Dodekallaktam gestattet.

Das zu diesem Zweck vorgeschlagene Verfahren zum Herstellen von Polyamiden durch anionische Polymerisation von Laktamen im wasserfreien Medium in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren, im allgemeinen auf Natriumbasis, und ggf. Aktivatoren ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß dem erhaltenen Polymerisat ein oder mehrere Verbindungen zugesetzt werden, die unter den gegebenen Verfahrensbedingungen stärker sauer sind als die Amidfunktionen der Polymerisate und der Laktame und nur zu einer begrenzten oder gleich null betragenden Acidolyse der Polymerisatketten führen.

Bei einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind diese Verbindungen eine oder mehrere Sulfonsäuren oder eine oder mehrere, Sulfonsäuren wie z.B. Sulfonsäureester freisetzende Substanzen.

Die Verbindungen können auch eine oder mehrere Arylsulfonsäuren oder eine oder mehrere Arylsulfonsäureester und insbesondere eine Benzolsulfonsäure oder ein Ester derselben und/oder Toluolsulfonsäure oder ein Ester davon sein.

Nach einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Verbindungen ein oder mehrere Alkylsulfon-

säuren oder Ester davon und beispielsweise Methansulfonsäure.

Gemäß einer Ausführungsform des Verfahrens werden diese Verbindungen in einer Menge von 0,05 bis 2 Mol % und vorzugsweise von 0,2 bis 1 Mol %, bezogen auf das Ausgangslaktam, dem Polyamid zugesetzt, wobei die jeweils verwendeten Mengen von der ursprünglich eingesetzten Natriummenge (Ion) abhängig sind.

Entsprechend einem weiteren Merkmal der Erfindung werden die Verbindungen zu Ende der Polymerisation durch Vermischen mit dem in dem Polymerisations-Reaktionsgefäß geschmolzenen Polymerisat zugesetzt.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung werden die Verbindungen dem Polymerisat durch Einmischen zugesetzt, auf das Vermischen oder Extrudieren folgt.

Die so hergestellten Polyamide lassen sich erfindungsgemäß zur Herstellung von Fasern, Folien, Platten, Form- und Profilstücken und dgl. verwenden.

Die Merkmale und Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im nachfolgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Wenn nicht anders angegeben, ist die inherente Viskosität (η) in den Ausführungsbeispielen bei 20 °C in 0,5 %-igen Lösungen in m-Kresol bestimmt worden.

Die Schmelzviskosität ist in Poise angegeben und bei 220 °C mit einem Instron-Gerät bei einer Schergeschwindigkeit von $31,1 \text{ sec}^{-1}$ gemessen.

Beispiele 1 - 4

Nylon-6 wird durch anionische Polymerisation von ϵ -Caprolaktam in Gegenwart von 0,075 Gew. % Natrium im Natriumkatalysator nach bekannten Verfahren (d.h. 0,37 Mol % Natrium) hergestellt.

Die Extrusion erfolgt bei 230 °C in Gegenwart der in der nachstehenden Tabelle I aufgeführten p-Toluolsulfonsäuren oder -ester, die in bezug auf das Natrium im molaren Überschuß von 40 % (und somit 0,52 Mol %) zugesetzt werden.

Beispiel 1 ist ein Vergleichsversuch, bei dem das Extrudieren des Polymerisats ohne Zugabe der erfundungsgemäß vorgeschlagenen Verbindungen ausgeführt wird. Zum Zwecke des Vergleichs wurden 2 Extrusionen nacheinander ausgeführt. Aus den Ergebnissen läßt sich der Viskositätsabfall der Vergleichsprobe bei den aufeinanderfolgenden Extrusionen und die Entpolymerisation durch Sublimation ersehen, ferner daß jedes der drei vorgeschlagenen Stabilisierungsmittel die Entpolymerisation verhindert, und daß der bei der ersten Extrusion beobachtete Viskositätsabfall mit p-Toluolsulfonsäure geringer ist als mit den Estern derselben.

Tabelle I

Beispiel	Stabilisierungs- mittel	Anzahl d.Ex- trusionen	Inherente Viskosität	Prozentsatz ¹⁾
1	Vergleichsprobe	0	1,48	50,2
		1	1,37	34,9
		2	1,28	22,9
2	p-Toluolsulfon- säure	1	1,41	2,46
		2	1,40	2,27
3	p-Toluolsulfon- säure-methylester	1	1,35	2,37
		2	1,36	2,15
4	p-Toluolsulfon- säure-äthylester	1	1,39	2,44
		2	1,37	2,17

¹⁾ = Prozentsatz der durch Sublimation bei 230 °C und 0,5 mm Hg-Säule extrahierbaren Stoffe

Beispiele 5 - 8

Polyamid-12 wird durch anionische Polymerisation von Dodekalaktam mit 0,63 Mol % Natrium nach bekannten Verfahren hergestellt. Die Extrusion erfolgt bei 230 °C in Gegenwart eines, bezogen auf das Natrium, molaren Überschusses von 60 % an in der nachstehenden Tabelle II angegebenen Säuren oder Estern (somit 1 Mol %).

Die gleiche Probe wird in dem Extruder zweimal extrudiert. Bei jeder Extrusion werden die inherente Viskosität und die Schmelzviskosität bei 220 °C und einer Schergeschwindigkeit von $31,1 \text{ sec}^{-1}$ bestimmt. Bei den Versuchen mit den Stabilisierungsmitteln sind diese durch Einmischen im Gefäß in die Körnchen der Ausgangsprobe eingearbeitet. Dann werden die beiden Extrusionen nacheinander ausgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl die inherente Viskosität als auch die Schmelzviskosität, welche im Falle der Vergleichsprobe rasch abfallen, sich bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beispielen nicht nennenswert verändern. Außerdem ist die Abweichung von der Anfangsviskosität bei Verwendung von p-Toluolsulfonsäure geringer.

Tabelle II

Beispiel	Stabilisierungs- mittel	Viskosi- tät	nicht ex- trudiert	1.Extr.	2.Extr.
5	Vergleichs- probe	inherente η (Poise)	1,50 34 370	1,22 27500	1,14 21630
6	p-Toluolsulfon- säure-methyl- ester	inher. η (Ps)	1,50 34 370	1,42 41350	1,44 41240
7	p-Toluolsulfon- säure-äthyl- ester	inher. η (Ps)	1,50 34 370	1,39 31620	1,37 37120
8	p-Toluolsulfon- säure	inher. η (Ps)	1,50 34 370	1,50 32215	1,52 35308

Beispiele 9 - 12

Die inherente Viskosität von Proben aus Polyamid-12, die durch anionische Polymerisation von Dodekalaktam mit 0,72 Mol % Natrium erhalten wurden, wurde bestimmt. Die Verfahrensweise ist die gleiche wie bei den Beispielen 5 - 8; es wird in Gegenwart eines molaren Überschusses von 60 % an in der nachstehenden Tabelle III angegebenen Säuren oder Estern gearbeitet, wobei die inherente Viskosität jeweils nach der ersten und der zweiten Extrusion bestimmt wird (Tabelle III).

Tabelle III

Beispiel	Stabilisierungs- mittel	nicht ex- trudiert	1. Extrusion	2. Extrusion
9	Vergleichs- probe	1,41	1,22	1,20
10	Methansulfonsäure- äthylester	1,41	1,41	1,36
11	Methansulfonsäure (1 Mol-%)	1,41	1,33	1,30
12	Benzolsulfonsäure (1 Mol-%)	1,41	1,36	1,36

Beispiele 13 - 16

Die Versuche sind vergleichbar denen der Beispiele 9 - 12, wobei jedoch von einem Polymerisat ausgegangen wird, dessen inherente Viskosität vor der Extrusion anstatt 1,41 den Wert 1,35 aufweist.

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle IV dargestellt.

Tabelle IV

Beispiel	Stabilisierungs- mittel	nicht ex- trudiert	1. Extrusion	2. Extrusion
13	Vergleichs- probe	1,35	1,13	1,09
14	p-Toluolsulfon- säure-äthylester (0,5 Mol-%)	1,35	1,38	1,34
15	p-Toluolsulfon- säure (0,72 Mol-%)	1,35	1,38	1,33
16	p-Toluolsulfon- säure (1 Mol-%)	1,35	1,37	1,32

Aus den in den Tabellen III und IV angegebenen Ergebnissen lässt sich ersehen, daß die inherente Viskosität im Falle der Vergleichsprobe rasch abfällt, sich bei jedoch bei den Beispielen entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht nennenswert verändert.

- Patentansprüche: -

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Polyamiden durch anionische Polymerisation von Laktamen im wasserfreien Medium in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren, im allgemeinen auf Natriumbasis, und ggf. Aktivatoren, dadurch gekennzeichnet, daß dem erhaltenen Polymerisat ein oder mehrere Verbindungen zugesetzt werden, die unter den gegebenen Verfahrensbedingungen stärker sauer sind als die Amidfunktionen der Polymerisate und der Laktame und nur zu einer begrenzten oder gleich null betragenden Acidolyse der Polymerisatketten führen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen eine oder mehrere Sulfonsäuren oder eine oder mehrere, Sulfonsäuren wie z.B. Sulfonsäureester freisetzende Substanzen eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Laktam Caprolaktam und/oder Dodekalaktam und/oder Capryllaktam eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen eine oder mehrere Arylsulfonsäuren oder ein oder mehrere Arylsulfonester eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen eine oder mehrere Toluolsulfonsäuren oder ein oder mehrere Toluolsulfonsäureester und insbesondere p-Toluolsulfonester eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen Benzolsulfonsäure und/oder ein Ester dieser Säure eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen eine oder mehrere Alkylsulfonsäuren oder ein oder mehrere Alkylsulfonsäureester eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen Methansulfonsäure und/oder Methansulfonsäureester verwendet werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen in einer Menge von 0,05 bis 2 Mol % und vorzugsweise von 0,2 bis 1 Mol %, bezogen auf das Ausgangslaktam, dem Polymerisat zugesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Zusetzen der Verbindungen zu dem Polymerisat zu Ende der Polymerisation durch Vermischen mit dem geschmolzenen Polymerisat in dem Polymerisationsgefäß erfolgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Zusetzen der Verbindungen zu dem Polymerisat durch Einmischen erfolgt, auf das Vermischen oder Extrudieren folgt.
12. Verwendung des oder der nach einem der Ansprüche 1 - 11 hergestellten Polyamide zur Herstellung von Fasern, Folien, Platten, Form- und Profilstücken und dgl. .